



展TENBO望

セシウム・ストロンチウム 同時吸着剤の開発



可児 祐子
Kani Yuko
((株)日立製作所)



浅野 隆
Asano Takashi
(日立 GE ニュークリア・
エナジー(株))

1 はじめに

福島第一原子力発電所では、2011年3月11日の東日本大震災に起因する原子炉の冷却機能喪失に対応するため、初期の格納容器への海水・淡水注入とその後の循環注水が行われている。原子炉に注入された冷却水は、破損燃料からの放射性同位元素を含む汚染水となって原子炉建屋からタービン建屋に移行する。汚染水を原子炉冷却に再利用するため、汚染水処理設備が設置され、現在も稼働を続けている。図1に汚染水処理設備の全体概要図を示す¹⁾。タービン建屋から汲み出された汚染水は、油分分離装置、セシウム吸着装置で油分、Csが除去される。初期の海水注入の結果、汚染水にはCl, Na, Mgのような海水起源の各種不純物が含まれている。海水起源不純物、すなわち塩分により、原子炉機器等を構成する金属構造材が腐食することが懸念されるため、汚染水処理設備では逆浸透膜 (RO) 装置で塩分を除去している。塩分が除去された淡水は原子炉冷却に再利用さ

れ、濃縮塩水はタンクに貯蔵される。

表1に汚染水中に含まれる主な放射性核種の種類とその濃度を示す。表1に示した値は、セシウム (第2セシウム) 除去装置出口水の分析

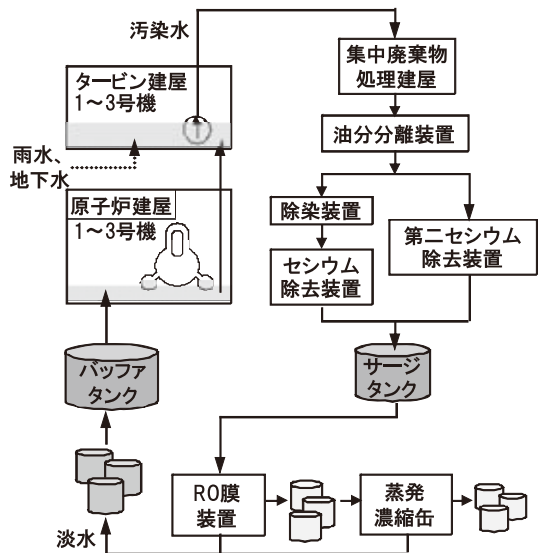


図1 汚染水処理設備の全体概要図

表 1 汚染水中に含まれる主な放射性核種²⁾

核種	濃度 [Bq/L]
⁸⁹ Sr	5.1×10^7
⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y	1.2×10^8
¹⁰⁶ Ru/ ¹⁰⁶ Rh	3.5×10^4
¹²⁵ Sb/ ^{125m} Te	6.3×10^4
¹³⁴ Cs	4.3×10^3
¹³⁷ Cs/ ^{137m} Ba	6.1×10^3
⁵⁴ Mn	1.4×10^4
⁶⁰ Co	3.9×10^3
全β核種	2.3×10^8

結果²⁾であり、¹³⁴Csと¹³⁷Csはセシウム除去装置で除去された後の値であることに注意が必要である。表 1 より、セシウム除去装置処理後の汚染水には破損燃料由来の核分裂生成核種(⁹⁰Sr, ¹⁰⁶Ru, ¹³⁷Cs等)と、原子炉材料の放射化生成核種(⁵⁴Mn, ⁶⁰Co)が含まれており、⁸⁹Srと⁹⁰Srの濃度は他核種の3~4桁以上高いことが分かる。セシウム除去装置処理前の集中廃棄物処理建屋で採取された汚染水中の¹³⁷Cs濃度は 4.1×10^7 Bq/Lと報告されており³⁾、⁸⁹Srと同程度である。

筆者らはこれまで、汚染水に高濃度で含まれるCs, Srに注目し、吸着剤により分離除去するシステムの検討を進めてきた。種々のセシウム吸着剤、ストロンチウム吸着剤の吸着性能を調査する過程で、CsとSrを同時に吸着できる吸着剤の開発に至った。本稿では、これまで報告されている代表的なセシウム吸着剤、ストロンチウム吸着剤と、今回開発したセシウム・ストロンチウム同時吸着剤の概要を述べる。

2 セシウム吸着剤とストロンチウム吸着剤

福島第一原発事故発生以降、数多くのセシウム吸着剤、ストロンチウム吸着剤の性能評価が進められている。事故後の半月ほどで結成され

た日本原子力学会有志チームにより、種々吸着剤の海水からのCs, Sr吸着性能が評価され、600点以上の吸着データが公開された⁴⁾。以下、代表的なセシウム吸着剤とストロンチウム吸着剤について概要を述べる。

2.1 セシウム吸着剤

汚染水には高濃度の¹³⁴Csと¹³⁷Csが含まれ、セシウム除去処理後の吸着剤は高線量になることが予想されることから、汚染水処理で使用される吸着剤としては無機系のものが候補となる。また、汚染水にはCsと同族のアルカリ金属であるNaが高濃度で含まれるため、Csに対する選択性が高い吸着剤を選定する必要がある。

セシウム吸着剤としてよく知られる無機化合物には、ゼオライト、フェロシアン化鉄(プルシアンブルー)、結晶化シリコチタネート(CST)等がある。ゼオライトの一種であるチャバサイトとCSTは第二セシウム吸着装置(SARRYTM)で使用されている⁵⁾。これらの無機化合物は、結晶内にCsのイオン半径と近いサイズの空孔を有しており、交換性イオンとCsのイオン交換によりCsが結晶内に取り込まれ、構造が安定化するため、Csに対する選択性が高いと説明される⁶⁾。特にフェロシアン化物やCSTは海水成分が多く含まれる条件でも高いCs吸着性能を示す。図 2 (a) に異なる海水条件で測定したCsの分配係数 K_d を示す。 K_d は以下の方法で求めた。吸着剤と試験溶液(人工海水に¹³⁷Csを添加)を1:100(w/w)で混合し、1週間浸漬後に試験溶液をサンプリングして¹³⁷Csの濃度を測定し、式(1)により K_d を算出した。

$$K_d = \frac{C_0 \times C_t}{C_t} \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

ここで、 C_0 : 浸漬前の¹³⁷Cs濃度、 C_t : 1週間浸漬後の¹³⁷Cs濃度、 V : 試験溶液体積、 m : 吸着剤重量である。

人工海水を1/7に希釈したもの(1/7希釈)と希釈なし(1/1海水)の2条件の試験溶液を

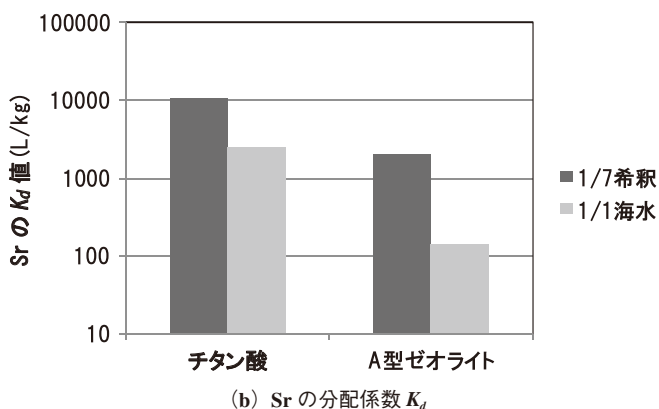
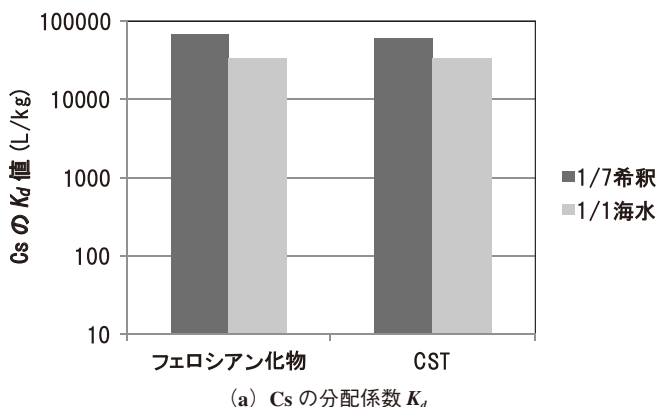


図2 吸着剤の吸着性能

用いて K_d を測定した結果、フェロシアン化物やCSTは海水濃度が高い条件でも高い K_d を維持できることが示された。

2.2 ストロンチウム吸着剤

汚染水に含まれる代表的なSr同位体はβ核種の⁹⁰Srであり、処理後の吸着剤は発熱の影響を考慮する必要があることから、汚染水処理に使用するストロンチウム吸着剤も同様に無機系化合物が候補となる。無機系のストロンチウム吸着剤としては、合成ゼオライトやチタン酸等が知られている。

SrもCsと同様、イオン交換反応により吸着剤の結晶中に取り込まれると考えられる⁶⁾。一方、Srのイオン半径は、海水中に含まれる同族元素のCaと類似しているため、海水中では

Srに対する選択性が低下する傾向が見られる。図2(b)に示すように、海水濃度が高い1/1海水条件では、1/7希釈条件よりSrの K_d 値が約一桁小さくなった。

3 セシウム・ストロンチウム同時吸着剤

前述のように、CsとSrはそれぞれ吸着に適した材料が異なるため、従来はCsとSrを除去する場合は個別の吸着塔にそれぞれの吸着剤を充填して使用するか、混床で使用するのが一般的であった。

これに対し、筆者らのグループではCsとSrを同時吸着できる新しい吸着剤を開発した⁷⁾。本吸着剤(図3)は、CST系吸着剤に苛性ソーダ等で表面処理を施したもので、従来は高性能セシウム吸着剤として知られるCSTに、セシウム吸着性能を損なうことなくSr吸着性能を付与したものである。図4にバッチ試験(浸漬時間1日)で測定した海水条件

でのCsとSrの K_d を示す。本開発品とCST以外のデータは日本原子力学会有志チームの報告値⁴⁾をプロットしており、横軸はCsの K_d 、縦軸はSrの K_d である。図4に示すように、本開発品は、CSTのCs吸着性能を維持したまま、Srの K_d が100倍以上向上されている。また、従来の吸着剤はCs若しくはSrのいずれかに対する吸着性能を有していたが、本開発品はCs、Srの双方に対して K_d が 1×10^3 L/kg以上と高い吸着性能を有するところが特徴である。

本開発吸着剤のCsとSrの動的な吸着性能について、カラム試験により評価した。試験では、プラスチック製カラムに開発吸着剤5cm³を充填し、CsとSrを含む模擬汚染水を通水してカラム出口でのCsとSr濃度を測定した。模



図3 開発した吸着剤

擬汚染水は、実汚染水相当の塩濃度 (Cl 濃度=3,200 ppm と 2,000 ppm) に希釈した人工海水に ^{137}Cs と ^{85}Sr をそれぞれ 2×10^4 Bq/L 添加して作成した (実汚染水に含まれる Sr の放射性核種は ^{89}Sr と ^{90}Sr であるが、ここでは分析を簡素化する目的で ^{85}Sr を使用している)。なお、海水には非放射性の Sr が 7~8 ppm 含まれており、本試験で使用した模擬汚染水には 1.3 ppm 及び 0.8 ppm の非放射性 Sr が含まれている。カラムへの通水速度を 75 mL/h (SV=15 BV/h) とし、一定時間ごとにカラム出口水をサンプリングして ^{137}Cs と ^{85}Sr の濃度を測定した。

その結果、 ^{137}Cs については、Cl 濃度=3,200 ppm の条件では試験範囲においてカラム出口水/カラム入口水の ^{137}Cs 濃度比がほぼ一定であり、模擬汚染水を 200 時間 (15,000 mL、吸着剤体積の 3,000 倍) 通水した時の ^{137}Cs 濃度比が 0.001 以下で、 ^{137}Cs の除去率は 99.9% 以上であった。

一方、Sr については Cs と異なり、カラム出口水/入口水の ^{85}Sr 濃度比は通水時間に応じて増加する傾向が認められた。カラム出口水/入口水の ^{85}Sr 濃度比が 0.01 (^{85}Sr の除去率=99%) となるまでの通水時間は、Cl 濃度=3,200 ppm で 70 時間、Cl 濃度=2,000 ppm で 200 時間であった。すなわち、ある一定の除去率を維持できる通水時間は Cl 濃度に依存する。これは、海水に含まれる非放射性 Sr の影響によるものと考えられる。

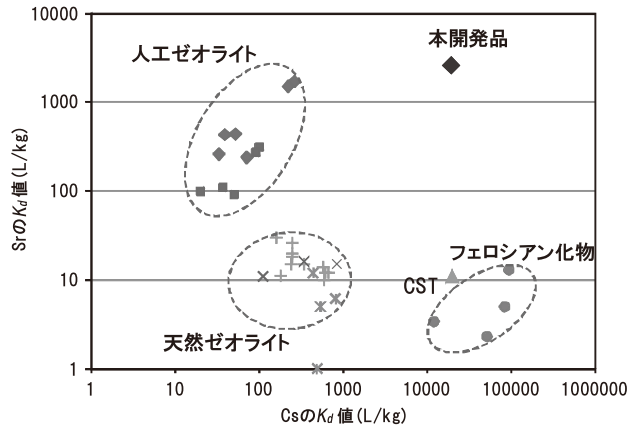


図4 各種吸着剤の K_d (海水条件)

前記の試験結果を基に現在の汚染水組成条件 (Cl 濃度=数百 ppm) で Cs と Sr を 99% 以上除去する処理設備の規模を試算すると、本開発吸着剤 1 m^3 の使用により $3,000 \text{ m}^3$ 以上の汚染水が処理できる計算となる。

4 今後の展望

本稿ではセシウムとストロンチウムの同時吸着剤の開発について紹介したが、本開発吸着剤とは異なるアプローチでの同時吸着剤の開発も進められている。例えば、セシウム吸着剤とストロンチウム吸着剤を混合して成形したハイブリッド吸着剤が提案されており⁸⁾、この場合、混合するセシウム吸着剤とストロンチウム吸着剤の種類や混合比率を変えることで吸着性能を調整することが可能で、処理対象水の性状に合わせた吸着剤を供給できる。

福島第一原発で発生した汚染水の処理は、事故発生後 2 年半以上経過した現在も継続している。今後も、今回開発した吸着剤をはじめとする各種吸着剤の特徴を活かし、放射性物質を含んだ様々な汚染水処理において最も価値あるソリューションを提供することを通じて、福島第一原子力発電所事故の収束と周辺地域の復興に貢献していく所存である。

参考文献

- 1) 玉田慎, 福島第一原発の汚染水からの塩分除去処理, 環境技術, **41**(6), 359-364 (2012)
- 2) 原子力規制委員会公表資料, <http://www.nsr.go.jp/press/2012/10/1019-05.pdf>
- 3) 東京電力(株), 福島第一原子力発電所における高濃度の放射性物質を含むたまり水の貯蔵及び処理の状況について(第70報), 東京電力(株)ホームページ, プレスリリース
- 4) 日本原子力学会バックエンド部会, 福島第一原子力発電所内汚染水処理技術のための基礎データ収集, <http://www.nuce-aesj.org/projects:clwt:start>
- 5) 有馬由紀, 他, 福島第一原子力発電所の汚染水処理システムと東芝の取り組み, 東芝レビュー, **67**(11), 54-58 (2012)
- 6) 山岸功, 他, 福島第一原子力発電所高汚染水の処理処分の課題 処分を見据えた対応策の提言, 日本原子力学会誌, **54**(3), 166-170 (2012)
- 7) (株)日立製作所プレスリリース (2013年4月)
- 8) 五十嵐勇樹, 他, 福島原発事故で発生した廃棄物の合理的な処理・処分システム構築に向けた基盤研究(4) Cs/Sr 選択性複合吸着剤の吸着特性および安定固化, 日本原子力学会2013年秋の大会予稿集, N27 (2013)